

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-294712

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/00  
C08F220/18  
C08F220/28  
C08L 33/04  
// C08F299/02

(21)Application number : 04-143105

(22)Date of filing : 20.04.1992

(71)Applicant : LION CORP

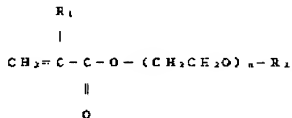
(72)Inventor : TAMURA MASAHIITO  
KADOI TOSHIO

## (54) BINDER FOR MOLDING CERAMIC

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a binder which gives the excellent slurry property, excellent moldability and a raw sheet having high density and smooth surface by incorporating a copolymer of a carboxylic group containing unsaturated monomer and (metha) acrylic alkyl ester.

CONSTITUTION: The binder for molding ceramic contains the copolymer or its salt of (A) 5.5-18.0wt.% carboxylic group containing unsaturated monomer and (B) 85.6-94.5wt.% one kind of a monomer selected from a (metha) acrylic alkyl ester having 1-8C alkyl group and a (metha) alkoxyalkyl ester having 1-4C. And by blending (C) a copolymer or its salt expressed by a formula (R1 is H or methyl, R2 is H, 1-4C alkyl or phenyl, (n) · 2) into the composition, the ceramic raw sheet further excellent in flexibility is obtained.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.02.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-294712

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 4 B 35/00	I O 8	8924-4 G		
C O 8 F 220/18	MMC	7242-4 J		
	220/28	MM L		
C O 8 L 33/04	L H U	7921-4 J		
// C O 8 F 299/02	M R S	7442-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 2				(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平4-143105

(22) 出願日 平成4年(1992)4月20日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 田村 雅人

東京都世田谷区上祖師谷3-4-17-22

(72) 発明者 角井 寿雄

千葉県千葉市花見川区横戸台8-13

(54) 【発明の名称】 セラミックス成形用バインダー

## (57) 【要約】

【構成】 (A) カルボキシ基含有モノマー、(B) アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステルまたはアルキレン基の炭素数が1～4である(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルの共重合体、および前記モノマーと(C)フェノキシまたはアルコキシポリエチレングリコールの不飽和カルボン酸エステルモノマーの共重合体からなるセラミックス成形に好適な水系セラミックス成形用バインダー。

【効果】 セラミックスのスラリー特性、成形性にすぐれ、高密度かつ表面が平滑で柔軟な成形体が得られる。

## 【特許請求の範囲】

## \* \* 【請求項1】

(A) カルボキシ基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

(B) アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル  
及びアルキレン基の炭素数が1～4である(メタ)アクリル酸アルコキシ  
アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

の共重合体またはその塩を含有することを特徴とするセラミックス成形用バイン  
ダー。

## 【請求項2】

10

(A) カルボキシ基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

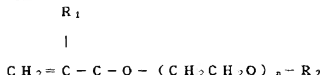
(B) アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル  
及びアルキレン基の炭素数が1～4である(メタ)アクリル酸アルコキシ  
アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

(C) 下記の一般式で示されるモノマー

0. 1～ 4. 4重量%

## 【化1】



||

O

(式中、R<sub>1</sub>は水素又はメチル基、R<sub>2</sub>は水素又は炭素  
数1～4のアルキル基又はフェニル基、nは2以上であ  
る。)の共重合体またはその塩を含有することを特徴と  
するセラミックス成形用バインダー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水系のセラミックス成形  
用バインダーに関するものであり、特にスラリー特性、  
セラミックスの成形に優れ、高密度で表面が平滑なセラ  
ミックス生シートを得ることができるセラミックス成形  
用バインダーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アルミナ基板の如きテープ状のセラミッ  
クス焼結体を製造するに際しては、一般に、バインダー  
を溶媒に溶解し、これにセラミックス微粉末を混合し、  
ボールミル等で長時間混練、分散し、脱泡後、ドクター  
ブレード等を用いて、いったん生シート(グリーンシ  
ート)を得た後、焼成する方法が行われている。

【0003】ところが、従来は、バインダーとしてプ  
チアル樹脂等が用いられているので、これらの溶媒とし  
てアルコール、ケトン、塩素系溶媒、芳香族系溶媒等の  
各種有機溶媒を多量に用いる必要があった。そのため、  
引火による爆発や火災の危険性があり、また、生シート  
成形時の臭気、人体に対する有毒作用、乾燥時における  
蒸発した有機溶媒ガスによる公害問題等種々の問題があ

った。

【0004】そこで、上記問題を解決するために、ポリ  
ビニルアルコール、水溶性ポリビニルアセテート、水溶  
性ポリウレタンなどの水溶性バインダーが提案されるよ  
うになり、溶媒として水が用いられるようになってき  
た。そのため、種々の水溶性アクリル系バインダーも提  
案されている。例えば、ポリウレタン樹脂と水溶性ア  
クリル樹脂とを組合せたもの(特開昭58-190867  
号公報)、アクリル酸エステルとカルボキシ基含有モ  
ノマーとの共重合体を用いるもの(同59-12115  
2号公報、同60-122768号公報、同60-12  
2769号公報)、更にアルコキシ(ポリ)エチレング  
リコールの不飽和カルボン酸エステルを必須成分として  
含む共重合体(同60-122770号公報、同60-  
155567号公報)等が知られている。しかしなが  
ら、これらのバインダーは、水系バインダーであること  
から湿度に対して影響を受けやすく、溶剤系バインダー  
を用いた場合と同様の柔軟性のある成形体を得られず、  
更に、これらの水溶性バインダーを用いるとセラミッ  
クス微粉末が水性溶媒中で凝集しやすく、分散時に多量の  
水分を必要とし、スラリーのレオロジー特性がニュート  
ニアンにならないという問題があった。また、特開昭6  
0-122768号公報では、湿度に対する影響、スラ  
リーの分散性、スラリーのレオロジー特性については全  
く述べられていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水系バイン  
ダーであるにもかかわらず、溶剤系バインダーと同様の  
スラリー特性が得られるとともに、セラミックスの成形  
に優れ、高密度で表面が平滑なセラミックス生シートを  
得ることができるバインダーを提供することを目的とす  
る。

## 【0006】

50

【課題を解決するための手段】本発明は、特定量のカルボキシル基含有不飽和モノマーと、アルキル基の炭素数が限定された特定量の（メタ）アクリル酸アルキルエステル又は（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーとを共重合させて得た共重合体を用いると上記課題を効率的に解決でき、更に、特定量のカルボキシル基含有不飽和モノマーと、アルキル基の炭素数が限定された特定量\*

(A) カルボキシル基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

(B) アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びアルキレン基の炭素数が1～4である（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

の共重合体またはその塩を含有することを特徴とする水系セラミックス成形用バインダー、および

(A) カルボキシル基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

(B) アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びアルキレン基の炭素数が1～4である（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

(C) 下記の一般式で示されるモノマー

0. 1～ 4. 4重量%

5. 5%未満ではスラリーがニュートニアンでなくなり、成形性が不良になる。

【0011】本発明で用いる成分(B)のモノマーは、アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよびアルキレン基の炭素数が1～4である（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群より選ばれた1種または2種以上の混合物である。

【0012】成分(B)の炭素数1～8個のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリル酸エステル、エチル（メタ）アクリル酸エステル、イソプロピル（メタ）アクリル酸エステル、n-ブチル（メタ）アクリル酸エステル、イソブチル（メタ）アクリル酸エステル、シクロヘキシル（メタ）アクリル酸エステル、2-エチルヘキシル（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。これらのうち、アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられ、特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸シクロヘキシルが好ましい。

【0013】アルキル基の炭素数が8を越えると、スラリーがニュートニアンでなくなり、成形性が不良になる。

【0014】成分(B)の炭素数1～4個のアルキレン基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、メトキシメチル（メタ）アクリル酸エステル、メトキシエチル（メタ）アクリル酸エス

【0008】

【化1】

R<sub>1</sub>

|

CH<sub>2</sub>=C-C-O- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R<sub>2</sub>

||

O

(式中、R<sub>1</sub>は水素又はメチル基、R<sub>2</sub>は水素又は炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、nは2以上である。)の共重合体またはその塩を含有することを特徴とする水系セラミックス成形用バインダーを提供することを目的とするものである。

【0009】本発明で用いる成分(A)のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸などの不飽和モノカルボン酸またはこれらの塩；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸またはそのハーフエステルまたはこれらの塩等があげられる。これらのうち、特にアクリル酸、メタアクリル酸が好ましい。

【0010】成分(A)のモノマー量は、全共重合モノマー100重量%中(以下、%と略称する)、5. 5～18. 0%、好ましくは8. 0～15. 0%、さらに好ましくは9. 0～12. 0%である。18%を越えるとスラリー中の配合水分量が多くなり、成形性が不良になり、生シートも温度に対する影響が大きくなる。また、

\*の（メタ）アクリル酸アルキルエステル又は（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーと、フェニル基またはアルコキシポリエチレングリコールの不飽和カルボン酸エステルモノマーとを共重合させて得た共重合体を用いると、加えて柔軟性に優れたセラミックス生シートが得られるとの知見に基づいてなされたものである。

【0007】すなわち、本発明は、

【0019】スルホン酸基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ -メチルスチレンスルホン

【使用方法】本発明により得られるセラミックス成形用バインダーを用いてセラミックス成形体を製造する場合には、セラミックス微粉体100%に対してバインダーを固形分として0.3〜25.0%、好ましくは0.5〜2.0%用いるのがよい。この際、水性スラリーの水分量を15〜70%、好ましくは20〜50%とする

のがよい。対象となるセラミックス微粉体としては、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、PLZT、フェライト・マンガン等の酸化物系あるいは複合酸化物系セラミックス微粉体などが挙げられる。また、必要に応じて水溶性可塑剤（例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン）、分散剤（例えば、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸・アクリル酸エステル共重合体のアンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）消泡剤等のバインダー以外の成形助剤を併用してもよい。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明のセラミックス成形用バインダーは、分散剤を特に必要とせず、バインダー単独でも少ない水分量で良好な分散性を示し、かつ、溶剤系バインダーと同様のスラリー特性、すなわちニュートン流体が得られる。従って、

(イ) セラミックスの成形性に優れ、高密度で表面が平滑なセラミックス生シートを得ることができる。

(ロ) 生シートの吸湿量が少なく、湿度による生シート物性の変化が少ない。

(ハ) 溶剤系バインダーと同等の柔軟性と強度があるといった利点を有する。

【0028】また、本発明のバインダーは、テープ成形以外にも、鋳込成形、加圧成形や積層成形にも利用できる。

#### 【0029】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例に示した「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

#### 【0030】参考例1（No. 1 ポリマーの製造方法）

攪拌機、温度計、還流コンデンサー、滴下ロートおよびガス導入管を備えた3リットルのフラスコに、メタノール670g、水114gを仕込み、窒素ガス気流下に70℃に昇温した。次いで、メトキシポリエチレングリコール（n=9）メタクリル酸エステル4.4g、アクリル酸100g、アクリル酸メチル55.6g、アクリル酸ブチル300gからなるモノマー混合溶液とアゾビス・2-アミジンプロパン（和光純薬V-50）7.5gと水216gの重合開始剤水溶液を添加した後、1時間保温して重合を完結させて得られた共重合体をアンモニア水で中和した。更に、メタノールを留去して水溶液タイプのバインダーを製造した（本発明品No. 1）。得られたバインダーの重量平均分子量を、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、標準物質としてポリスチレンを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、4.3万であった。

【0031】参考例1と同様にして、本発明品（No. 2〜5、11）、比較品（No. 6〜10、12）を製

造した。

【0032】No. 2〜12の重量平均分子量は、それぞれ4.9万、6.2万、4.1万、8.8万、15.3万、21.3万、12.5万、18.6万、14.3万、11.5万、13.0万であった。本発明で得られたバインダーの組成、性状を表-1、2および表-4に示した。

#### 【0033】実施例1および比較例1

平均粒径1.5μmのアルミナ（AL-45-1：昭和電工製）200gに、表-1に記載のバインダーの所定量と、消泡剤（PL-71L：ライオン製）0.6g及び水を添加し、スラリー水分量を約40%に調整した後、ボールミルにより約14時間分散混合した。得られたアルミナスラリーを減圧脱泡により内部気泡を除去すると同時に脱水し、スラリー粘度が1〜5万cPとなるように調整した。その後、マイラーシート上にドクターブレード法により厚さ1.2mmの設定でシート成形を行った。これを、熱風乾燥機により45℃で2時間、110℃で1時間乾燥し、生シートを得た。その際のスラリー水分量、スラリー特性と、生シートの成形性、表面状態、柔軟性、密度、引張物性を評価した。結果を表-3に示した。

【0034】なお、各種性能は次のようにして評価した。

【0035】[スラリー特性] アルミナスラリーをHAAKE粘度計を用いて一定条件下でずり速度を上昇、降下させたときの、ずり速度とずり応力の関係を測定した。

△：往復曲線がずれることなく一直線であった。

△：往復曲線がややずれた。

×：往復曲線が大きくずれた。

【0036】[成形性]

△：マイラーシートから容易に剥離し、ヒビ割れのないシートが得られた。

△：若干ヒビ割れのあるシートが得られた。

×：ヒビ割れてシート状にならなかった。

【0037】[表面状態]

△：生シートの表面がスベスベで凝集物がない。

△：生シートの表面の所々に凝集物がある。

×：生シートの表面がザラザラな凝集物の成形体である。

【0038】[柔軟性]

△：生シートを10mmφの丸棒に巻くことができた。

△：生シートを10mmφの丸棒に巻くことができるが、一部ヒビ割れた。

×：生シートを10mmφの丸棒に巻くことができなかった。

【0039】[引張物性] シートをダンベル3号（加硫ゴム物性試験方法 JIS K6301）で打ち抜き、引張速度10mm/分で引張り、破壊時の強度と伸びを測定した。

【0040】

No	(A)	(B)	(C)						
	主基	(メタ)アクリル酸エステル	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$	中和塩					
	含有モノマー	(メタ)アクリル酸メトキシ エステル	$\begin{array}{c}   \\ \text{R1} \end{array}$						
種類	重量%	種類	重量%	R1	n	R2	重量%		
1	アクリル酸	10.0	アクリル酸メチル アクリル酸ブチル	55.6 30.0	メチル	9	メチル	4.4	アソモニ
2	メタアクリル酸	10.0	アクリル酸エチル アクリル酸ブチル	55.6 20.0	メチル	4	メチル	4.4	アソモニ
3	アクリル酸	9.0	アクリル酸メチル アクリル酸ブチル	81.0 10.0	-	-	-	0	モノエタノール アミン
4	アクリル酸	10.0	アクリル酸メチル アクリル酸ブチル アクリル酸メトキシ エチル	55.6 20.0 10.0	メチル	9	メチル	4.4	アソモニ
5	アクリル酸	15.0	アクリル酸エチル アクリル酸ブチル	50.6 30.0	メチル	9	メチル	4.4	アソモニ

【0041】

No	(A)	(B)	(C)				
	カルキ基	(メ)アクリル酸アキレス	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$	中和塩			
	含有モノマー	(メ)アクリル酸アコキシ アキレス	 R1				
種類	重量%	種類	重量%	R1	n	R2	重量%
6	5.0	アクリル酸エチル	45.0	メチル	9	フェニル	20.0
		アクリル酸ブチル	30.0				
7	25.0	アクリル酸メチル	50.0	水素	6	フェニル	10.0
		アクリル酸ブチル	15.0				
8	10.0	アクリル酸n-ブチル	40.0	-	-	-	0
		アクリル酸イソブチル	30.0				
		アクリル酸ヒドログキシエチル	20.0				
9	20.0	アクリル酸ブチル	30.0	-	-	-	0
		アクリル酸エチル	40.0				
		アクリル酸	10.0				
10	40.0	アクリル酸ブチル	20.0	-	-	-	0
		アクリル酸イソブチル	40.0				



No	バインダー 添加量 (%)	スラリー最終 水分量 (%)	スラリー 特性	生シートの				引張物性	
				成形 性	表面 状態	柔軟 性	密度	強度	伸び
								(MPa)	(%)
1	8.0	24.3	○	○	○	○	2.50	1.3	37.3
2	9.0	25.1	○	○	○	○	2.48	2.0	35.1
3	10.0	29.6	○	○	○	△	2.43	1.7	47.5
4	7.0	24.9	○	○	○	○	2.45	0.9	70.4
5	8.0	29.9	○	○	○	○	2.40	2.5	33.3
6	10.0	21.3	×	○	△	○	2.47	0.6	42.3
7	8.0	33.5	○	×	△	△	2.27	4.5	13.2
8	13.0	49.5	×	×	△	×	2.22	0.9	28.0
9	7.0	41.1	○	×	×	×	2.10	4.9	8.0
10	3.0	52.0	△	×	×	×	2.08	7.1	3.3

## 【0043】実施例2および比較例2

平均粒径約0.6 $\mu$ mのチタン酸バリウム（関東化学（株）製）200gに、表-4に記載のバインダーの所定量と、消泡剤（PL-71L：ライオン製）0.6g及び水を添加し、スラリー水分量を約60%に調整した後、ボールミルにより約14時間分散混合した。得られたスラリーを減圧脱泡により内部起泡を除去すると同時に脱水し、スラリー粘度が1～5万cpとなるように調整した。その後、マイラーシート上にドクターブレード法により厚さ200 $\mu$ mの設定でシート成形を行った。これを、熱風乾燥機により45℃で2時間、110℃で1時間乾燥し、生シートを得た。その際のスラリー水分量、スラリー特性と、生シートの成形性、積層性、加工性、表面状態、密度、引張物性を評価した。結果を表-5に示した。なお、積層性、加工性は次のように評価した。

【0044】【積層性】生シートを20mm $\phi$ のボンチ

で打ち抜き、このシートを5枚重ね、40℃恒温室中に30分放置した。鋸削成形機で2t/cm<sup>2</sup>の圧力をかけてこの状態で2分置いた。この積層体を下記に示す判定基準に基づき判定した。

○：シートが一体化し、境界面が均一化されている。

△：シートが一部分で接着しているが、手で剥離できる。

×

【0045】【加工性】積層性評価に用いるシートをボンチで打ち抜き際、下記に示す判定基準に基づき判定した。

○：打ち抜き面、打ち抜き片、残分ともに良好である。

△：打ち抜き面は良好だが、残分等にひびが生じる。

×

【0046】

【表4】

No	(A)	(B)	(C)	
	主成分基	(メタ)アクリル酸アノキエステル	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^2$	中和塩
	含有モノマー	(メタ)アクリル酸アノキジ		
		アノキエステル	R <sup>1</sup>	

種類	重量%	種類	重量%	R1	n	R2	重量%		
11	アクリル酸	10.0	アクリル酸メチル	80.0	-	-	0	アノモニ	
			アクリル酸ブチル	10.0					
12	メタクリル酸	25.0	アクリル酸メチル	55.0	メチル	9	メチル	10.0	アノモニ
			アクリル酸メキシエチル	20.0					
			メタクリル酸ヒド`ロキシエチル	20.0					

【0047】

【表5】

No	n'イタ'- 添加量 (%)	スラリー-最終 水分量 (%)	スラリー- 特性	生 産 工 程				密度	引張物性	
				積層 性	加工 性	成形 性	表面 状態		強度 (MPa)	伸び (%)
11	8.0	44.6	○	○	○	○	○	2.44	4.9	5.8
12	8.0	54.8	○	×	×	×	△	2.44	8.5	0.7